

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】 特開平 8 - 1 5 5 3 8 4

(43) 【公開日】 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 6 月 1 8 日

(54) 【発明の名称】 複層塗膜形成方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

B05D 5/06 B 7415-4F

1/36 B 7415-4F

1/38 7415-4F

7/14 L

B

101 Z

7/24 303 B 7415-4F

C09D 5/38 PRF

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1

【出願形態】 F D

【全頁数】 1 2

(21) 【出願番号】 特願平 6 - 3 2 3 7 1 6

(22) 【出願日】 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 1 2 月 1 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 2 3 0 0 5 4

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 155384

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) June 18 day

(54) [Title of Invention] MULTILAYER PAINT FILM FORMATION METHOD

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

B05D 5/06 B 7415-4F

1/36 B 7415-4F

1/38 7415-4F

7/14 L

B

101 Z

7/24 303 B 7415-4F

C09D 5/38 PRF

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 1

[Form of Application] Floppy disk

[Number of Pages in Document] 12

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 323716

(22) [Application Date] 1994 (1994) December 1 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000230054

[Name] NIPPON PAINT CO. LTD. (DB 69-055-5370)

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Oyodo Kita 2-1-2

(72) 【発明者】

【氏名】 高橋 孝一

【住所又は居所】 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号  
日本ペイント株式会社東京事業所内

(72) 【発明者】

【氏名】 新美 英造

【住所又は居所】 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号  
日本ペイント株式会社東京事業所内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】 光輝感を有しながら深みと彩度が高い高級色調塗膜を形成することができる複層塗膜形成方法を提供する。

【構成】 基材面にマンセル表示系における明度が N 3 以下の無彩色下地形成塗料を塗布する下地塗膜形成工程と、下地塗膜面にビヒクル、暗部領域を有する干渉マイカ顔料、およびマンセル表示系における色相 H が、マンセル色相環 1.00 に対し前記干渉マイカ顔料の干渉色の色相を 0 とし、左廻り + 50、右廻り - 50 で表示した際に  $0 \pm 25$  の色相範囲にある着色顔料を少なくとも 1 種含有する上塗塗料を塗布する上塗塗膜形成工程を、順次に施す複層塗膜の形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材面にマンセル表示系における明度が N 3 以下の無彩色下地形成塗料を塗布する下地塗膜形成工程と、下地塗膜面にビヒクル、暗部領域を有する干渉マイカ顔料、およびマンセル表示系における色相 H が、マンセル色相環 1.00 に対し前記干渉マイカ顔料の干渉色の色相を 0 とし、左廻り + 50、右廻り - 50 で表示した際に  $0 \pm 25$  の色相範囲にある着色顔料を少なくとも 1 種含有する上塗塗料を塗布する上塗塗膜形成工程を、順次に施すことを特徴とする複層塗膜形成方法。

(72) [Inventor]

[Name] Takahashi Koichi

[Address] Inside of Tokyo Shinagawa-ku Minami Shinagawa 4-C home 1-1 5 number Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370) Tokyo operations center

(72) [Inventor]

[Name] Niimi Eizo

[Address] Inside of Tokyo Shinagawa-ku Minami Shinagawa 4-C home 1-1 5 number Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370) Tokyo operations center

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] While possessing brilliance, it offers multilayer paint film formation method which can form the high grade color coating where depth and saturation are high.

[Constitution] Substrate paint film formation step to which luminance in Munsell display system in substrate surface applies the colorless substrate formation paint of N 3 or less. Interference mica pigment which possesses vehicle and dark part region in the substrate paint film surface, and formation method of multilayer coating which administers topcoat paint film formation step which applies topcoat paint which coloring pigment which occasion where hue H in Munsell display system, designate hue of interference color of aforementioned interference mica pigment as 0 vis-a-vis Munsell hue circle 100, + 50 the around left, indicate with - 50 around right is in hue range of  $0 \pm 25$  at least 1 kind is contained, to sequential.

[Claim(s)]

[Claim 1] Substrate paint film formation step to which luminance in Munsell display system in substrate surface applies the colorless substrate formation paint of N 3 or less. In substrate paint film surface vehicle, Interference mica pigment which possesses dark part region, and multilayer paint film formation method which designates that topcoat paint film formation step which applies topcoat paint which coloring pigment which occasion where hue H in Munsell display system, designate hue of interference color of aforementioned interference mica pigment as 0 vis-a-vis Munsell hue circle 100,

+ 50 around left, indicate with the- 50 around right is in hue range of 0 +/- 25 at least 1 kind is contained, is administered to sequential as feature.

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車の車体およびその部品類、自転車、家電製品、建材など各種の被塗基材に、光輝感を有しながら深みと彩度が高いカラーフロップ感のある塗膜を形成する複層塗膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、カラーデザインを改良した自動車塗装を行うために着色マイカを含む複層塗膜を形成する方法が知られている。例えば、特開昭61-129071号公報には、着色マイカと着色顔料を含むカラーベース層とクリアー層とからなり、カラーベース層が一定粒径範囲の着色マイカを含み、特定のエチレン性モノマーを重合して得られるビニル多元重合体成分と架橋成分とのビヒクルからなるL値30以下の塗膜である積層塗膜が提案されている。

【0003】一方、塗膜にパール調光沢感のある光輝性を付与する塗料成分としてホワイト系マイカ顔料が汎用されており、塗膜の形成は該ホワイト系マイカ顔料を含む塗料を着色したカラー中塗塗膜上に塗布し、さらにクリアーコートを形成する3コート系の複層塗膜形成法によって行われている。このような複層塗膜を形成するにあたり、より意匠性を高める目的で、中塗塗膜からなる下地塗膜の明度を特定の範囲に設定する塗装技術が提案されている。例えば特開昭61-37423号公報には、マンセルカラーチャートでN-4～N-8のカラーベース上に6～13%（樹脂固形分比）の主として二酸化チタンからなる金属酸化物で被覆した雲母を含む透明な干涉コートを塗装し、さらにトップクリアーコートを塗装する被覆方法が、特開昭63-156571号公報には、明度がマンセル値N1～N6の中塗塗膜からなる下地塗膜の上にコーティングマイカ0.1～3重量%を含有するマイカベース塗料をエア霧化型塗装機で2ステージ以上で塗装し、このマイカベース塗料が未硬化の間にクリアー塗料をウェットオンウェットで塗装する方法が開示されている。

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention, while vehicle body and its part of automobile, in various coated substrate such as bicycle, household appliance product and building material, possessing brilliance, regards the formation method of multilayer coating which forms coating which has color flop impression depth and saturation being high.

[0002]

[Prior Art] Until recently, method which forms multilayer coating which includes the colored mica in order to do automobile coating which improves color design is known. It consists of color base layer and clear layer which include colored mica and coloring pigment in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-129071 disclosure, color base layer includes colored mica of fixed grain size range, polymerizing specific ethylenic monomer, laminate coating which is a coating of the L value 30 or below which consists of vehicle of vinyl multicomponent polymer component and crosslinking component which are acquired is proposed.

[0003] On one hand, white mica pigment is widely used as paint component which grants the shiny which has pearl-like lustrous feel in coating, applies formation of the coating on color intermediate coat coating which colors paint which includes said white mica pigment is done furthermore by multilayer paint film formation method of 3 coating type which forms the clear coating. This kind of multilayer coating is formed when, from, with object which raises the decorative, coating technology which sets luminance of substrate coating which consists of intermediate coat coating to specific range is proposed. In for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-37423 disclosure, With Munsell color chart on color base of N-4 to N-8 transparent interference coating which includes mica which was covered with metal oxide which consists of titanium dioxide 6 to 13% (resin solid component ratio) mainly coating to do, Furthermore coating method which top clear coating coating is done, in Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-156571 disclosure, with air misting type painting machine coating does mica base paint which contains the coating mica 0.1 to 3 wt% on substrate coating where luminance consists of intermediate coat coating of Munsell value N1 to N6 above 2 stage, this mica base paint between uncured method which the coating is done has been disclosed

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、着色マイカ顔料やホワイト系干渉マイカ顔料を含む塗料を用いて複層塗膜を形成する従来技術においては、往々にして色ムラが発生するうえ、光輝感を有しながら深みと彩度の高い意匠性塗膜を容易に形成することができない難点がある。

【0005】本発明者らの検討によると、これらの現象は上塗塗膜と下地塗膜との明度差に起因するところが大きく、両塗膜層間の明度差をバランスよく調整すると効果的に解消されることが確認された。引き続き、最適の明度バランス条件について研究を重ねた結果、下地塗膜におけるマンセル表示系の明度をN3以下にし、かつ上塗塗料に含有させるマイカ顔料を特定色相の暗部領域にある着色干渉マイカおよび特定色域の着色顔料とを併用することにより優れた意匠性の複層塗膜形成が可能となることを解明した。

【0006】本発明は、かかる知見に基づいて開発されたもので、その目的とするところは光輝感を有しながら深みと彩度が高いカラーフロップ感のある塗膜を形成する複層塗膜の形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明による複層塗膜形成方法は、基材面にマンセル表示系における明度がN3以下の無彩色下地形成塗料を塗布する下地塗膜形成工程と、下地塗膜面にビヒクル、暗部領域を有する干渉マイカ顔料、およびマンセル表示系における色相Hが、マンセル色相環100に対し前記干渉マイカ顔料の干渉色の色相を0とし、左廻り+50、右廻り-50で表示した際に0±25の色相範囲にある着色顔料を少なくとも1種含有する上塗塗料を塗布する上塗塗膜形成工程を、順次に施すことを構成上の特徴とする。

【0008】本発明において、下地塗膜形成工程は基材面にマンセル表示系の明度がN3以下、好ましくはN2以下の無彩色下地形成塗料を塗布して下地塗膜を形成する工程である。マンセル表示系の明度とは、JIS Z

clear paint with wet on wet.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] But, regarding Prior Art which forms multilayer coating making use of paint which includes colored mica pigment and white interference mica pigment, in addition to fact that color unevenness occurs sometimes, while possessing the brilliance, there is a difficulty which cannot form decorative coating where depth and saturation are high easily.

[0005] According to examination of these inventors, when place where it originates in luster difference of topcoat coating and substrate coating is large, luster difference of both coatings interlayer balance adjusts these phenomenon well it was verified that it is cancelled to effective. Continuously, as for result of repeating research concerning the luminance balance condition of optimum, it designated luminance of Munsell display system in substrate coating as N3 or less, it elucidated that multilayer paint film formation of decorative which is superior mica pigment which at same time is contained in the topcoat paint with coloration interference mica which is dark part region of the specific hue and jointly using with coloring pigment of specific color can be possible.

[0006] As for this invention, being something which was developed on basis of this knowledge, as for purpose while possessing brilliance, it is too offer formation method of multilayer coating which forms coating which has color flop impression depth and saturation being high.

[0007]

[Means to Solve the Problems] As for multilayer paint film formation method due to this invention in order to achieve the above-mentioned objective, substrate paint film formation step to which luminance in Munsell display system in the substrate surface applies colorless substrate formation paint of N3 or less. In substrate paint film surface vehicle, Interference mica pigment which possesses dark part region, and hue H in the Munsell display system, designate hue of interference color of aforementioned interference mica pigment as 0 vis-a-vis Munsell hue circle 100, +50 the around left, designate that topcoat paint film formation step which applies topcoat paint which coloring pigment which occasion where it indicates with -50 the around right is in hue range of 0 +/- 25 at least 1 kind is contained, is administered to sequential as feature in regard to constitution.

[0008] Regarding to this invention, substrate paint film formation step luminance of Munsell display system applying the colorless substrate formation paint of N3 or less and preferably N2 or less to substrate surface, is the step which

8721「三属性による色の表示方法」で示される色相、明度および彩度のうち明度軸で表示される指標で、明度3以下は暗い色域に属する領域である。無彩色下地形成塗料の明度がN3を越えると上塗塗料に含有する干渉マイカ顔料の暗部領域との明度バランスが崩れ、上塗塗膜に深み感が付与されず、白ぼけ感が生じるようになる。

【0009】下地塗膜形成工程に用いられる無彩色下地形成塗料は、着色顔料として白色に酸化チタン、黒色にカーボンブラックを用いて明度をN1～N3の範囲に調色する。しかし、着色顔料はこれらに限られるものではなく、塗料用に常用される各種の有機系もしくは無機系の無彩色顔料および体質顔料を使用することもできる。ビヒクル樹脂には、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂などの基本樹脂に、アミノ樹脂や（ブロック）ポリイソシアネート化合物等の架橋剤を混合した系が用いられる。このほか、常温乾燥により硬化する2液型ポリウレタン樹脂やシリコン樹脂なども使用可能である。

【0010】なお、下地形成塗料は有機溶媒型が一般的であるが、これに限られるものではなく非水分散液型、水溶液型、分散液型など各種の形態として塗料構成することができる。塗装に際しては、有機溶媒、水等の溶媒で塗装適性粘度に希釈して用いるが、塗装時の固形分は10～50重量%が好ましい。また、通常、塗料用に使用される各種の添加剤を使用してもよい。形成する下地塗膜の乾燥膜厚は25～50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは30～40 $\mu\text{m}$ の範囲である。下地塗膜は、上塗塗料の塗布前に焼き付け硬化することが一般的であるが、焼き付けすることなく溶剤をフラッシュオフしただけで上塗塗装を行ってもよい。

【0011】上塗塗膜形成工程は、下地塗膜面にビヒクル、暗部領域を有する干渉マイカ顔料および特定色相範囲をもつ着色顔料を少なくとも1種含有する上塗塗料を塗布する工程である。該上塗塗料を構成するビヒクルとしては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂から選ばれた少なくとも1種の熱硬化性樹脂と、アミノ樹脂および／または（ブロック）ポリイソシアネート化合物などの架橋剤を混合したものが使用される。、これら樹脂は1種に限らず2種以上を組み合わせ使用することもできる。このほか、常温乾燥で硬化可能な2液型ポリウレタン樹脂やシリコン樹脂などを用いることもできる。

forms substrate coating. luminance of Munsell display system, with index which is indicated with the inside luminance axis of hue, luminance and saturation which are shown with JIS Z8721 "Due to three attributes display method of color", as for luminance 3 or less it is a region which belongs to dark color gamut. When luminance of colorless substrate formation paint exceeds N3, luminance balance of dark part region of interference mica pigment which is contained in the topcoat paint deteriorates, depth feel is not granted by topcoat coating, reaches the point where white becoming dim impression occurs.

[0009] In white in titanium dioxide and black luminance tone it does the colorless substrate formation paint which is used for substrate paint film formation step, in range of the N1 to N3 making use of carbon black as coloring pigment. But, coloring pigment is not something which is limited to these, to be regularly used to one for paint, also various organic type or colorless pigment of inorganic type and it is possible uses extender. To vehicle resin, it can use for main resin of for example acrylic resin, polyester resin, the alkyd resin and polycarbonate resin or other group, system which mixes amino resin and (block) polyisocyanate compound or other crosslinking agent. In addition, also 2-liquid type polyurethane resin and silicone resin etc which are hardened with the ambient temperature drying are usable.

[0010] Furthermore, substrate formation paint organic solvent type is general, but is not something which is limited to this and paint it can constitute as various form such as nonaqueous dispersion type, aqueous solution type and dispersion type. In case of coating with organic solvent and water or other solvent diluting in the coating suitability viscosity, it uses, but solid component at time of coating 10 to 50 weight% is desirable. In addition, usually, it is possible to use various additive which are used for one for paint. dry film thickness of substrate coating which it forms is range of 25 to 50 $\mu\text{m}$  and the preferably 30 to 40 $\mu\text{m}$ . As for substrate coating, before applying topcoat paint bake hardening it is general todo, but solvent flush off just was done without baking is possible to do topcoat painting.

[0011] Topcoat paint film formation step is step which applies topcoat paint which interference mica pigment which possesses vehicle and dark part region in substrate paint film surface and the coloring pigment which has specific hue range at least 1 kind is contained. thermosetting resin of at least 1 kind which is chosen from acrylic resin, polyester resin, the alkyd resin, fluororesin and polycarbonate resin as vehicle which forms said topcoat paint, and those which mix amino resin and/or (block) polyisocyanate compound or other crosslinking agent are used. These resin can also use combining 2 kinds or more not just 1 kind. In addition, it is possible also to use curable 2-liquid type polyurethane resin and silicone resin etc with

【0012】暗部領域を有する干渉マイカ顔料としては、薄片状マイカ粒子の表面を暗色領域の各種物質により被覆もしくは沈着させたものが適用される。例えば  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{FeO})_y$  (式中、 $x/y$  比 = 1.5~5.0/1) の化学組成を有する黒色酸化鉄で被覆した干渉マイカ黒色顔料、低次酸化チタンまたは酸化窒化チタンを含むチタン化合物で被覆したのち二酸化チタンで被覆した干渉マイカ顔料、前記の干渉マイカ顔料に対してチタン酸化物と珪素、アルミニウム、亜鉛等の酸化物を被覆した干渉マイカ顔料、二酸化チタン等の金属酸化物を被覆したのち該金属酸化物を還元する条件下で炭素含有化合物を熱分解してカーボン沈着した干渉マイカ顔料、カーボンブラックを含有する金属水酸化物を被着し焼成処理した干渉マイカ顔料、表面を二酸化チタン層で被覆したのち金属チタンをスパッタリングして表面に金属チタン部と二酸化チタン膜の一部を還元した低次酸化チタン部が点在する干渉マイカ顔料などがこれに該当する。これらの干渉マイカ顔料は、耐候性や耐水性を向上させるために、さらに錫、ジルコニウム、クロムあるいは珪素などの酸化物を用いて被覆処理を施したものであってもよい。

【0013】この種の着色干渉マイカ顔料は、例えば “NP Black N-Green WII” (5BG) [メルクジャパン社製]、 “NP Black N-Red WII” (3YR) [メルクジャパン社製]、 “INFINITE CBR-05 SK4” (3YR) [(株)資生堂製]、 “Tispeal 217” (4YR) [日新製鋼(株)製]、 “Dark Blue WII/EMD” (4B) [メルクジャパン社製] などを用いることができる。なお、ここに例示した各着色干渉マイカ顔料の ( ) 内の記号は、干渉色のマンセル色相表示である。

【0014】干渉色の調整は、被覆する成分の被覆量によって行われる。また、干渉色の測色方法は、アクリル樹脂 34 重量部とメラミン樹脂 8.5 重量部からなるビヒクル樹脂に干渉マイカ顔料を 2.5 重量部の割合で混合し、マンセル明度 N1 の黒色塗膜上に膜厚 20  $\mu\text{m}$  で塗布形成した塗膜を対象として、カラーコンピュータ (スガ試験機製、“SM-5 型”) によりマンセル色相として測定される。

【0015】上記干渉マイカ顔料は、粒径が 1~44  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 5~40  $\mu\text{m}$  の微粉末として、ビヒクル樹脂 (固形分) 100 重量部に対し好ましくは 1~25 重量部、より好ましくは 2~20 重量部の範囲で使用さ

[0012] Those which it covers or settle with various substance of dark color region and are applied surface of flaky mica particle as interference mica pigment which possesses dark part region. Was covered with black iron oxide which possesses chemical composition of for example  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{FeO})_y$  (In Formula,  $x/y$  ratio = 1.5 to 5.0/1) the interference mica black pigment which, After covering with titanium compound which includes lower titanium oxide or oxidation titanium nitride was covered with titanium dioxide interference mica pigment which, Vis-a-vis aforementioned interference mica pigment titanate silicon, aluminum, Covered zinc or other oxide interference mica pigment which, After covering titanium dioxide or other metal oxide, pyrolysis doing carbon-containing compound under condition which reduces said metal oxide carbon settles interference mica pigment which, metal hydroxide which contains carbon black is applied and interference mica pigment which sintering is done and after covering surface at titanium dioxide layer, metallic titanium sputtering is done and interference mica pigment etc where metallic titanium section and lower titanium oxide section which reduces the portion of titanium dioxide film scatter to surface correspond to this. These interference mica pigment weather resistance and water resistance in order to improve, may be something which administers coating furthermore making use of the tin, zirconium, chromium or silicon or other oxide.

[0013] Coloration interference mica pigment of this kind, for example "NP Black N-Green WII" (5BG) (Merck Japan supplied), "NP Black N-Red WII" (3YR) (Merck Japan supplied), "INFINI TEC BR-05 SK4" (3YR) (Ltd. Shiseido make) and "Tispeal 217 can use such as" (4YR) (Nisshin Steel Ltd. make) and "Dark Blue WII/EMD" (4B) (Merck Japan supplied) the. Furthermore, symbol inside ( ) of each coloration interference mica pigment which was illustrated here is Munsell hue indication of the interference color.

[0014] Adjustment of interference color is done by coating amount of component which is covered. In addition, colorimetry method of interference color mixes interference mica pigment to the vehicle resin which consists of acrylic resin 34 parts by weight and melamine resin 8.5 parts by weight at ratio of the 2.5 parts by weight, is measured on black coating of Munsell luminance N1 with coating which the coating formation is done as object, with color computer (Suga Test Instruments Co. Ltd. (DB 69-070-8508) make and "SM-5 type") as Munsell hue with the film thickness 20  $\mu\text{m}$ .

[0015] Above-mentioned interference mica pigment, particle diameter is used in range of the preferably 1 to 25 parts by weight and more preferably 2 to 20 parts by weight as fine powder of 1 to 44  $\mu\text{m}$  and preferably 5 to 40  $\mu\text{m}$ , vis-a-vis vehicle

れる。

【0016】着色顔料としては、従来から塗料用に常用されている有機系、無機系の各種顔料が用いられる。例えば、有機系としてアゾレーキ系顔料、不溶性アゾ系顔料、縮合アゾ顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、フタロン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、金属錯体顔料など、また無機系として黄鉛、黄色酸化鉄、ベンガラ、カーボンブラック等が挙げられる。

【0017】しかし、本発明で使用する着色顔料は、マンセル表示系における色相Hとして、マンセル色相環100に対し上記した暗部領域を有する干渉マイカ顔料の干渉色の色相Hを0とし、左廻り+50、右廻り-50で表示した場合に $0 \pm 25$ の色相範囲にある着色顔料、好ましくはこの色相範囲にある透明性が高く、鮮明な色相を発色する顔料の少なくとも1種が選択的に使用される。この色相範囲を外れる着色顔料を配合すると、塗色に濁りが生じ、鮮やかな深みにある色調を発現することができなくなる。

【0018】この場合のマンセル表示系における色相Hは、ビヒクル樹脂100重量部に対し着色顔料を12重量部の割合で粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下に分散させた塗料を乾燥膜厚 $40 \mu\text{m}$ になるように塗装して形成した塗膜につき、カラーコンピュータ（スガ試験機製、“SM-5型”）により測定したマンセル色相として示され、例えば図1に示したマンセル色相環において、5Rを0とした際には左右 $\pm 25$ の範囲、すなわち10PBから10Yまで（矢印表示）が本発明の範囲となる。好ましくは左右 $\pm 20$ 、より好ましくは左右 $\pm 10$ の範囲である。該着色顔料の添加量は、ビヒクル樹脂（固形分）100重量部に対し好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.2～5重量部の範囲に設定される。

【0019】上記の組成からなる上塗塗料には、必要に応じて従来の塗料組成物に常用されている各種の添加剤を任意に配合することができる。添加剤としては、例えばドデシルベンゼンスルホン酸等の硬化触媒、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、ベンゾフェノール系の酸化防止剤、シリコンや有機高分子等の表面調整剤、タレ止め剤、増粘剤などが挙げられる。これらの成分は、通常、ビヒクル樹脂100重量部に対し5重量部以下の配合量で塗料や塗膜の性能を改善することができる。

resin (solid component) 100 parts by weight.

[0016] As coloring pigment, it can use various pigment of organic type and inorganic type which from until recently are regularly used to one for paint. As for example organic type you can list yellow lead, yellow iron oxide, ferric oxide and the carbon black etc azo lake pigment, insolubility azo dye, condensed azo pigment, phthalocyanine type pigment and the indigo pigment, perinone pigment, perylene type pigment and phthalone pigment, dioxazine type pigment, the quinacridone type pigment, isoindolinone type pigment and metal complex pigment etc, in addition as inorganic type.

[0017] But, Is used with this invention as for coloring pigment which, hue H of interference color of interference mica pigment which possesses the dark part region which was inscribed as hue H in Munsell display system, vis-a-vis the Munsell hue circle 100 is designated as 0, at least 1 kind of pigment where the  $+50$  around left, coloring pigment which for hue range of the  $0 \pm 25$  is when it indicates with  $-50$  around right, desirably transparency which is this hue range is high, colors the vivid hue is used selectively. When coloring pigment which deviates from this hue range is combined, the turbidity occurs in paint color, it becomes impossible to reveal color which is vivid depth.

[0018] In Munsell display system in this case as for hue H, coloring pigment in order to become dry film thickness  $40 \mu\text{m}$ , coating doing paint which is dispersed to particle diameter  $10 \mu\text{m}$  or less at ratio of 12 parts by weight vis-a-vis the vehicle resin 100 parts by weight, in coating which it formed to be attached, It is shown as Munsell hue which was measured due to color computer (Suga Test Instruments Co. Ltd. (DB 69-070-8508) make and "SM-5 type") the case where 5R is designated as 0 in Munsell hue circle which is shown in for example Figure 1, (arrow indication) becomes range of this invention from range, namely 10PB of left and right  $\pm 25$  to 10Y. preferably left and right  $\pm 20$ , it is a range of more preferably left and right  $\pm 10$ . addition quantity of said coloring pigment, is set to range of preferably 0.1 to 10 parts by weight and more preferably 0.2 to 5 parts by weight vis-a-vis vehicle resin (solid component) 100 parts by weight.

[0019] Various additive which are regularly used to according to need conventional paint composition can be combined to the option in topcoat paint which consists of above-mentioned composition. As additive, ultraviolet absorber of for example dodecylbenzene sulfonic acid or other curing catalyst and benzotriazole type, antioxidant of benzophenone type, you can list silicone and organic polymer or other surface preparation agent, antidrip agent and thickener etc. These component can improve performance of paint and coating with the compounded amount of 5 parts by weight or less usually, vis-



【0020】なお、上塗塗料は有機溶媒型が一般的であるが、これに限られるものではなく非水分散液型、水溶液型、分散液型など各種の形態として塗料構成することができる。塗装に際しては、有機溶剤、水等の溶媒で塗装適性粘度に希釈して用いるが、塗装時の固形分は10～50重量%が好ましい。また、形成する上塗塗膜の乾燥膜厚は、通常10～30 $\mu$ mである。

【0021】上塗塗膜面には、更にクリアー塗料をトップコートすることが好ましい。クリアー塗料としては一般に常用される透明性樹脂が使用されるが、必要に応じ透明性を損ねない範囲で着色顔料や各種添加成分を配合してもよい。形成するトップコートの好ましい乾燥膜厚は30～60 $\mu$ mであるが、塗装を2回に亘って行ってもよい。

【0022】本発明の塗膜形成対象となる被塗基材としては、鉄、アルミニウム、銅もしくはこれらの合金を含む金属類を始めとして、ガラス、セメント、コンクリートなどの無機材料、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリアクリル、ポリエステル、エチレン-ポリビニルアルコール共重合体、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等の樹脂成形品および各種FRPなどのプラスチック材料、木材、繊維材料などが挙げられる。なお、これら被塗基材に予め適宜なアンダーコートやプレコート処理を施すことは任意である。

【0023】塗装は被塗基材に直接行うこともできるが、例えば自動車の塗装等においては一般に表面化成処理後に電着塗料などによる予備塗装を施し、電着塗膜が硬化した後に下地塗膜形成工程および上塗塗膜形成工程に移す。塗装操作は霧化式塗装機等を用い、エアスプレー塗装、静電塗装などによって行われる。クリアー塗装は、ウェットオンウェットで行われ、上塗塗膜と同時に焼付け硬化してトップコートを形成する。

#### 【0024】

【作用】一般に、マイカ顔料を含有する塗膜ではシェード部においてマイカ顔料のもつ素材の色が発色し易い。このため、ホワイト系のマイカ顔料では明度の高い白ぼけた色調となり、深みに欠ける色感となる。また、明度の低い下地塗膜上にマイカ顔料含有塗料を塗布した場合、下地塗膜の明度とマイカ顔料のもつ明度差が大きいと

a-vis vehicle resin 100 parts by weight.

[0020] Furthermore, topcoat paint organic solvent type is general, but is not something which is limited to this and paint it can constitute as various form such as nonaqueous dispersion type, aqueous solution type and dispersion type. In case of coating with organic solvent and water or other solvent diluting in the coating suitability viscosity, it uses, but solid component at time of coating 10 to 50 weight% is desirable. In addition, dry film thickness of topcoat coating which is formed is the 10 to 30  $\mu$ m usually.

[0021] It is desirable furthermore top coating to do clear paint, to topcoat paint film surface. transparent resin which is regularly used generally as clear paint is used, but it is possible to combine coloring pigment and various added component in range which does not impair transparency according to need. dry film thickness where top coating which it forms is desirable is 30 to 60  $\mu$ m, but extending to twice, it is possible to do coating.

[0022] glass with metals which includes iron, aluminum, the copper or these alloy as coated substrate which becomes paint film formation object of the this invention, as beginning cement, concrete or other inorganic material, polyethylene, polypropylene, the ethylene - vinyl acetate copolymer, polyamide, poly acrylic, polyester, ethylene - poly vinyl alcohol copolymer, vinyl chloride resin, the vinylidene chloride resin, polycarbonate, polyurethane or other resin molding and various FRP or other plastic material, you can list wood and fiber material etc. Furthermore, beforehand appropriate undercoating and administering precoating treatment are option in these coated substrate.

[0023] Coating can also do directly in coated substrate, but it administers the preparatory coating due to electrodeposition paint etc generally after surface forming process, regarding the coating etc of for example automobile after electrodeposited coating hardens, it moves to substrate paint film formation step and topcoat paint film formation step. painting operation is done making use of misting type painting machine etc, by air spray coating and the electrostatic coating etc. clear coating is done with wet on wet, bakes simultaneously with topcoat coating and hardens and forms top coating.

#### [0024]

[Work or Operations of the Invention] Generally, with coating which contains mica pigment color of material which mica pigment has in shade section is easy to color. Because of this, with mica pigment of white type white where the lightness is high it becomes color which becomes dim, it becomes the color impression of being lacking in depth. In addition, when mica



、塗装ムラが目立ち易くなる。本発明においては、基材面に明度N3以下の無彩色下地形成塗料で下地塗膜を形成し、この下地塗膜面に暗部領域を有する干渉マイカ顔料を含有する塗料を塗布することにより、下地塗膜との明度差が減少し、白ぼけ感および塗装ムラが効果的に消去される。

【0025】同時に上塗塗料に含有するマンセル表示系における色相Hが前記干渉マイカ顔料の干渉色に対し±25以下の着色顔料が、色ムラを抑制して鮮やかさを向上させるために機能し、深みと彩度の高いカラーフロップ感のある色調を付与する。これは、単に着色干渉マイカ顔料と前記色相範囲を限定しない着色顔料を含有する上塗塗料を用いた際には発現しない特有の効果であり、干渉マイカ顔料の干渉色に対して±25を越える色相範囲の着色顔料を配合させると、干渉色が補色し合って色に濁りを生じ、深みのある色調を得ることができなくなる。

【0026】上記の作用がマイカ顔料本来の光輝感と相俟って、フリップフロップでシェード部において白ぼけ感や底濁り感のない深みのある色感と、ハイライト部でマイカ顔料の干渉色と着色顔料が混じり合った深み感と光輝感を同時に発現する。したがって、得られる複層塗膜はカラーフロップ感に優れた高級色調の塗膜として形成される。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。各実施例で適用した下地形成塗料、上塗塗料の組成成分等は下記のとおりである。なお、各成分の配合量は全て固形分の重量部として示した。

【0028】(1)下地形成塗料

“オルガS-90シーラーブラック”【日本ペイント（株）製】と“オルガS-90シーラーホワイト”【日本ペイント（株）製】を用い、マンセル表示系における明度がN-1、N-2、N-4になるように調色した下地形成塗料を調製した。

pigment content paint was applied on substrate coating where lightness is low, when lightness of substrate coating and luster difference which mica pigment has are large, coating unevenness is likely to be conspicuous. Regarding to this invention, in substrate surface it forms substrate coating with colorless substrate formation paint of lightness N3 or less, luster difference of substrate coating decreases by applying paint which contains interference mica pigment which possesses dark part region in this substrate paint film surface, white becoming dim impression and coating unevenness are eliminated to effective.

[0025] Hue H in Munsell display system which is contained simultaneously in topcoat paint the coloring pigment of  $\pm 25$  or less, controlling color unevenness vis-a-vis interference color of the aforementioned interference mica pigment, vivid it functions in order to improve, it grants color which has color flop impression depth and saturation being high. This case where topcoat paint which simply contains coloration interference mica pigment and coloring pigment which does not limit aforementioned hue range is used is peculiar effect which is not revealed, when the coloring pigment of hue range which exceeds  $\pm 25$  vis-a-vis the interference color of interference mica pigment is combined, interference color to do the supplemental color, to cause turbidity, it cannot acquire color which has the depth in color and becomes.

[0026] Above-mentioned action coupled with mica pigment original brilliance, with the flip-flop interference color of mica pigment and depth feel and brilliance coloring pigment to blend are revealed simultaneously with color impression and the highlighted part which have depth which does not have white becoming dim impression and bottom turbidity impression in shade section. Therefore, as for multilayer coating which is acquired it is formed as coating of high grade color which is superior in color flop impression.

[0027]

[Working Example(s)] Below, contrasting Working Example of this invention with Comparative Example, you explain concretely. substrate formation paint and composition component etc of topcoat paint which are applied with each Working Example are below-mentioned sort. Furthermore, as for compounded amount of each component it showed as the parts by weight of all solid component.

[0028] (1) Substrate formation paint

Making use of "Orga S-90 sealer black" (Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370) make) with "Orga S-90 sealer white" (Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370) make), in order for lightness in Munsell display system to become N-1, N-2 and the N-4, substrate formation paint which tone is done

## (2) 上塗り塗料

下記の市販の干渉マイカ顔料および着色顔料を、表 1～6 に示す固形分量比でビヒクル樹脂（固形分）100重量部に配合し、SGミルにより十分に分散処理して上塗り塗料を調製した。ビヒクル樹脂としては、スチレン/メチルメタアクリレート/エチルアクリレート・ヒドロキシエチルメタアクリレート/メタアクリル酸の共重合体で、数平均分子量20000、水酸基価45、酸価15、固形分50%のアクリル樹脂80重量部と、“ユーバン20SE”〔三井東圧化学（株）製、固形分60%〕の商品名で市販されているメラミン樹脂20重量部を混合して用いた。

【0029】干渉マイカ顔料の種類（表1～6への表示は冒頭記載部分による。（ ）内の記号はマンセル色相表示を示す。）；

(A)  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x (\text{FeO})_y$  被覆系マイカ顔料

酸化鉄系-1: “NP Black N-Green WII” (5BG) [メルクジャパン社製]

酸化鉄系-2: “NP Black N-Red WII” (3YR) [メルクジャパン社製]

(B) 低次酸化チタン/窒化チタン/二酸化チタン被覆系マイカ顔料

チタン系-1: “INFINITE CBR-05 SK4” (3YR) [(株)資生堂製]

(C) 表面に低次酸化チタンと金属チタンが点在する二酸化チタン被覆系マイカ顔料チタン系-2: “Tispeal 217” (4YR) [日新製鋼（株）製]

(D) カーボンブラック被覆系マイカ顔料

CB系: “Dark Blue WII/EMD” (4B) [メルクジャパン社製]

(E) グリーン干渉ホワイトマイカ顔料（比較例用で暗部領域を有さない）

白マイカ: “IRIODIN 235 WII” (1G) [メルクジャパン社製]

【0030】着色顔料の種類（表1～6への表示は冒頭記載部分による。（ ）内の記号はマンセル色相表示を示す。）；

was manufactured.

## (2) Topcoat paint

It combined to vehicle resin (solid component) 100 parts by weight with below-mentioned commercial interference mica pigment, and solids content which shows coloring pigment, in Table 1 to 6 dispersing doing in fully with SG mill, it manufactured topcoat paint. As vehicle resin, with copolymer of styrene / methyl methacrylate / ethyl acrylate \* hydroxyethyl methacrylate / methacrylic acid, acrylic resin 80 parts by weight and "U-van 20SE of the number average molecular weight 20000, hydroxyl number 45, acid number 15 and solid component 50%" (Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982) make and solid component 60%) mixing melamine resin 20 parts by weight which is marketed with tradename, it used.

[0029] Types of interference mica pigment (Indication to Table 1 to 6 depends on beginning statement portion. symbol inside ( ) shows Munsell hue indication. );

(A)  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x (\text{FeO})_y$  coating type mica pigment

Iron oxide - 1: "NP Black N - Green WII" (5BG) (Merck Japan supplied)

Iron oxide - 2: "NP Black N - Red WII" (3YR) (Merck Japan supplied)

(B) Lower titanium oxide / titanium nitride / titanium dioxide coating type mica pigment

Titanium type - 1: "INFINI TEC BR - 05 SK 4" (3YR) (Ltd. Shiseido make)

(C) Lower titanium oxide and metallic titanium scatter to surface titanium dioxide coating type mica pigment titanium type - 2: "Tispeal 217" (4YR) (Nisshin Steel Ltd. make) where

(D) Carbon black coating type mica pigment

CB: "Dark Blue WII/ EMD" (4B) (Merck Japan supplied)

(E) Green interference white mica pigment (It does not possess dark part region with one for Comparative Example. )

White mica: "Iriodin 235 WII" (1G) (Merck Japan supplied)

[0030] Types of coloring pigment (Indication to Table 1 to 6 depends on beginning statement portion. symbol inside ( ) shows Munsell hue indication. );

顔料-1: "リオンールグリーン6YKP" (フタロシアニン系;5G) [東洋インキ製造(株)製]

顔料-2: "シャニンブルーG314" (フタロシアニン系;5PB) [山陽色素(株)製]

顔料-3: "ペリンドマルーンR6436" (ペリレン系;10R) [BAYER 社製]

顔料-4: "モナーク1400" (カーボンブラック) [CABOT 社製]

顔料-5: "シコトランスイエローL1916" (酸化鉄系;10YR) [BASF社製]

#### 【0031】実施例1~11、比較例1~10

上記の下地形成塗料および上塗塗料を用い、以下の塗装工程により鋼板基材面に順次に塗装した。リン酸亜鉛で化成処理した厚さ0.8mmのガル鋼板基材に、カチオン電着塗料[日本ペイント(株)製、"パワートップU-50"]を乾燥塗膜が25μmになるように塗装したのち、160℃で30分間焼付けた。この電着塗膜面に下地形成塗料を乾燥塗膜が40μmになるようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間焼付けして下地塗膜を形成した。

【0032】ついで、下地塗膜面上に上塗塗料を、フォードカップ#4で20℃、12~15秒となるように溶剤(トルエン/キシレン/酢酸エチル/酢酸ブチル=70/15/10/5)で粘度調整し、乾燥塗膜が16~20μmになるように塗装した。塗装は静電塗装機[ランズバーグゲマ社製、"Auto REA"]を用いて霧化圧2.8kg/cm<sup>2</sup>で行い、塗装中のブースの雰囲気は温度25℃、湿度75%に保持した。塗装後3分間セッティングを施したのち、アクリル/メラミン樹脂系クリアー塗料[日本ペイント(株)製、"スーパーラックO-100"]を乾燥膜厚が約35μmになるようにウエットオンウエットにより塗装した。ついで、約10分間室温でセッティングしたのち、140℃で30分間焼付けた。

【0033】このようにして基材面に形成した下地塗膜、上塗り塗膜およびトップクリアー塗膜からなる複層塗膜につき、下記の基準でCIE(L\*, a\*, b\*)表示系における色相[明度(L\*)、彩度(C\*)]の光学測定および目視観察による白ぼけ感、底濁り感、深み感および色むらを判定評価した。その結果を上塗塗料の配合

Pigment - 1: "Lionol green 6YKP" (phthalocyanine type ;5G) (Toyo Ink Mfg. Co. Ltd. (DB 69-055-2930) make)

Pigment - 2: "Plain gauze ニン blue G 31 4" (phthalocyanine type ;5PB) (Sanyo Color Works Ltd. make)

Pigment - 3: "Perrind maroon R6436" (perylene type ;10R) (BAYER supplied)

Pigment - 4: "Monarch 1400" (carbon black) (CABOT supplied)

Pigment - 5: "シコ trans yellow L1916" (iron oxide ;10YR) (BASF supplied)

#### [0031] Working Example 1 to 11 and Comparative Example 1 to 10

In steel sheet substrate surface coating it did in sequential making use of the above-mentioned substrate formation paint and topcoat paint, with coating step below. With zinc phosphate after in order for dry paint film to become 25 μm, the coating doing cationic electrodeposited paint (Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370) make and "PowerTop U-50"), 30 min it baked to the dull steel sheet substrate of thickness 0.8 mm which forming process is done, with 160 °C. In order for dry paint film to become 40 μm, air spray coating it did substrate formation paint on this electrodeposited coating aspect, 30 min did to bake with the 140 °C substrate coating formed.

[0032] Next, in order in substrate paint film surface topcoat paint, to become 20 °C and the 12 to 15 second with ford cup #4, viscosity adjusting it did with solvent (toluene / xylene / ethylacetate / butyl acetate = 70/15/10/5), in order for the dry paint film to become 16 to 20 μm, coating it did. It did coating with misting pressure 2.8 kg/cm<sup>2</sup> making use of electrostatic coater (runズBergゲマ supplied, "Auto REA"), kept atmosphere of booth in coating in temperature 25 °C and humidity 75 %. After administering 3 min setting after coating in order acrylic / melamine resin clear paint (Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370) make and "Superlac O-100") for dry film thickness to become approximately 35 μm, coating it did with wet on wet. After next, setting doing with approximately 10 min room temperature, 30-minute it baked with 140 °C.

[0033] White becoming dim impression and bottom turbidity impression due to the optics measurement and visual observation of hue (lightness (L\*) and saturation (C\*)) in the CIE (L\*, a\*, b\*) display system with below-mentioned reference concerning multilayer coating which consists of substrate coating, topcoated coating and top clear coating which were

組成等と対比させて表 1 ～ 6 に示した。

【0034】CIE (L\*, a\*, b\*) 表示系における色相の測定；変角分光測色計〔村上色彩研究所製、GCMS-3 型、D65 光源、2 度視野〕を用い、図 2 に示すように塗膜形成した測定試料に対し垂線から 45° の角度で光源を照明し、その照明角度の正反射方向から光源側に 15°（ハイライト方向の受光点 H）および 110°（シェード方向の受光点 S）の角度で同時に受光した。これを明度－彩度の L\*a\*b\* 表色系で測色し、明度（L\*）および彩度（C\*）の値を測定した。なお、C\* は  $\{(a^*)^2 + (b^*)^2\}^{1/2}$  で計算した。

【0035】目視判定評価の基準；目視観察による判定評価の基準は、下記によった。

白ぼけ感：○なし ×あり

底濁り感：○なし ×あり

深み感：○あり ×なし

色むら：○なし ×あり

【0036】表 1 ～ 6 に示した結果から、本発明の方法により形成された各実施例の複層塗膜は、いずれも相対的にシェード部の L\* 値が低くて C\* 値が高く、かつハイライト部の C\* 値が高くなっており、白ぼけ感、底濁り感がなく、かつ深み感の良好な色調塗膜であることが認められる。これに対し、本発明のいずれかの要件が外れる比較例の複層塗膜においては、深み感がなく、白ぼけ感、底濁り感、色むらが発生した。

【0037】

formed in the substrate surface this way, it decided appraised depth feel and color unevenness. Contrasting result with blend composition etc of topcoat paint, it showed in the Table 1 to 6.

[0034] As shown in Figure 2 measurement of hue in CIE (L\*, a\*, b\*) display system, making use of bending spectrometric color meter (Murakami Color Research Laboratory research laboratory make, GCMS-type 3, D65 light source and second field of view), from normal the illumination it did light source with angle of 45° vis-a-vis the measurement sample which paint film formation is done, from regular reflection direction of illumination angle in the light source side 15° (incident light point H of highlight direction) and incident light did simultaneously with angle of 110° (incident light point S of shade direction). colorimetry it did this with L\*a\*b\* surface color system of luminance - saturation, measured value of luminance and calculated C\* with  $\{(a^*)^2 + (b^*)^2\}^{1/2}$ .

[0035] Reference of visual determination appraisal; reference of decision appraisal due to visual observation depended on description below.

White becoming dim impression: .circ. none X to be

Bottom turbidity impression: .circ. none X to be

Depth feel: It is, X none

Color unevenness: .circ. none X to be

[0036] As for multilayer coating of each Working Example which was formed from result which is shown in Table 1 to 6, by method of this invention, in each case the L\* value of shade section being low relatively, C\* value has become high, at same time C\* value of highlighted part high, there is not a white becoming dim impression and a bottom turbidity impression, it can recognize the fact that at same time it is a satisfactory color coating of the depth feel. There was not a depth feel vis-a-vis this, regarding multilayer coating of Comparative Example where requisite of any of this invention comes off, white becoming dim impression and bottom turbidity impression, color unevenness occurred.

[0037]

【表 1】

[Table 1]

成分・項目		実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4	
下地塗膜明度		N-1		N-2		N-1		N-1	
上 塗 塗 料 成 分	酸化鉄系-1	6.2		6.2		6.2		6.2	
	マンセル表示	5BG		5BG		5BG		5BG	
	顔料-1	0.4		0.4		0.9		—	
	顔料-2	—		—		—		0.4	
	マンセル表示	5G		5G		5G		5PB	
複 層 塗 膜 の 評 価	干渉色の位置	+10		+10		+10		-20	
	ビヒクル樹脂	100		100		100		100	
	色 調 <sup>(1)</sup>	S	H	S	H	S	H	S	H
	L* (明度)	4.3	37.7	8.3	38.8	4.3	38.1	3.1	33.1
	C* (彩度)	3.3	18.8	4.8	19.1	3.6	22.0	3.3	21.7
深み感	深み感	○		○		○		○	
	白ぼけ感	○		○		○		○	
	底濁り感	○		○		○		○	
	色むら	○		○		○		○	

〔表注〕(1) Sはシェード、Hはハイライトを示す（以下、同じ）。

[Chart note] (1) As for S as for shade and H highlight is shown, (Below , same).

【0038】

[0038]

【表 2】

[Table 2]

成分・項目		実施例 5		実施例 6		比較例 1		比較例 2	
下地塗膜明度		N-1		N-2		N-1		N-4	
上塗塗料成分	酸化鉄系-1 マンセル表示	12.4 5BG		12.4 5BG		6.2 5BG		6.2 5BG	
	顔料-1	—		—		—		0.4	
	顔料-2	0.4		0.4		—		—	
	マンセル表示	5PB		5PB		—		5G	
	干渉色の位置	-20		-20		—		+10	
ビヒクル樹脂		100		100		100		100	
複層塗膜の評価	色調 <sup>(1)</sup>	S	H	S	H	S	H	S	H
	L* (明度)	3.8	39.3	4.7	40.7	5.1	39.6	20.2	41.0
	C* (彩度)	3.2	21.9	6.2	22.8	0.9	14.3	10.9	19.6
	深み感	○		○		×		×	
	白ぼけ感	○		○		○		×	
	底濁り感	○		○		×		○	
色むら		○		○		×		○	

【0039】

[0039]

【表 3】

[Table 3]

成分・項目		比較例 3		比較例 4		比較例 5	
下地塗膜明度		N-1		N-1		N-1	
上 塗 塗 料 成 分	酸化鉄系-1	6.2		—		—	
	白マイカ	—		6.2		6.2	
	マンセル表示	5BG		1G		1G	
	顔料-1	—		—		0.4	
	顔料-3	0.2		—		—	
	顔料-4	—		1.2		—	
	マンセル表示 干渉色の位置	10R +45		— —		5G -4	
ビヒクル樹脂		100		100		100	
複 層 塗 膜 の 評 価	色 調 <sup>(1)</sup>	S	H	S	H	S	H
	L* (明度)	4.2	36.8	3.9	48.4	14.8	75.9
	C* (彩度)	1.4	11.2	2.1	27.1	8.9	43.2
	深み感	×		×		×	
	白ぼけ感	○		○		×	
	底濁り感 色むら	×		×		○ ×	

【0040】

[0040]



【表 4】

[Table 4]

成分・項目		実施例 7		実施例 8		比較例 6		比較例 7	
下地塗膜明度		N-1		N-1		N-1		N-4	
上 塗 塗 料 成 分	酸化鉄系-2 マンセル表示	6.2 3YR		6.2 3YR		6.2 3YR		6.2 3YR	
	顔料-3	0.2		—		—		0.2	
	顔料-5	—		1.0		—		—	
	マンセル表示	10R		10YR		—		10R	
	干渉色の位置	+3		-7		—		+3	
ビヒクル樹脂		100		100		100		100	
複 層 塗 膜 の 評 価	色 調 <sup>(1)</sup>	S	H	S	H	S	H	S	H
	L* (明度)	7.6	41.2	8.7	43.5	7.0	43.9	26.2	46.7
	C* (彩度)	6.5	33.3	4.7	34.0	3.6	31.9	11.8	32.7
	深み感	○		○		×		×	
	白ぼけ感	○		○		○		×	
	底濁り感	○		○		×		○	
	色むら	○		○		×		○	

【0041】

[0041]

【表 5】

[Table 5]

成分・項目		実施例 9		実施例 10		実施例 11	
下地塗膜明度		N-1		N-1		N-2	
上 塗 塗 料 成 分	チタン系-1	6.2		—		—	
	チタン系-2	—		5.2		—	
	CB系	—		—		5.8	
	マンセル表示	3YR		4YR		4B	
	顔料-2	—		—		0.4	
	顔料-3	0.5		0.6		—	
	マンセル表示	10R		10R		5PB	
	干渉色の位置	+3		+4		-11	
	ビヒクル樹脂	100		100		100	
	色 調 <sup>(1)</sup>	S	H	S	H	S	H
複 層 塗 膜 の 評 価	L* (明度)	6.7	60.3	3.8	54.1	12.2	49.0
	C* (彩度)	4.2	41.5	2.5	21.0	12.8	41.9
	深み感	○		○		○	
	白ぼけ感	○		○		○	
	底濁り感	○		○		○	
	色むら	○		○		○	

【0042】

[0042]

【表 6】

成分・項目		比較例 8		比較例 9		比較例 10	
下地塗膜明度		N-1		N-1		N-4	
塗 塗 料 成 分	酸化鉄系-2	6.2		—		—	
	チタン系-1	—		6.2		6.2	
	マンセル表示	3YR		3YR		3YR	
	顔料-2	0.2		—		—	
	顔料-3	—		—		0.5	
複 層 塗 膜 の 評 価	マンセル表示	5PB		—		10R	
	干渉色の位置	+38		—		+3	
	ビヒクル樹脂	100		100		100	
複 層 塗 膜 の 評 価	色 調 <sup>(1)</sup>	S	H	S	H	S	H
	L* (明度)	7.6	43.2	7.0	66.4	16.5	55.8
	C* (彩度)	2.4	30.2	2.6	34.8	24.2	47.6
	深み感	×		×		×	
	白ぼけ感	○		○		×	
複 層 塗 膜 の 評 価	底濁り感	×		×		○	
	色むら	○		×		○	

[Table 6]

【0043】上記の実施例を含めて本発明の好ましい実施態様を挙げると、以下のようになる。

(1) 無彩色下地形成塗料のマンセル表示系における明度が、N2以下である複層塗膜形成方法。

(2) 上塗塗料のビヒクル樹脂が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂から選ばれた少なくとも1種の熱硬化性樹脂と、アミノ樹脂および/または(ブロック)ポリイソシアネート化合物などの架橋剤を混合した樹脂である複層塗膜形成方法。

(3) 暗部領域を有する干渉マイカ顔料が、 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{FeO})_y$  (式中、 $x/y$ 比 = 1.5~5.0/1) の化学組成を有する黒色酸化鉄で被覆した干渉マイカ黒色顔料、低次酸化チタンまたは酸化窒化チタンを含むチタン化合物で被覆したのち二酸化チタンで被覆した干渉マ

[0043] Including above-mentioned Working Example, when you list embodiment where this invention is desirable, it becomes like below.

(1) Luminance in Munsell display system of colorless substrate formation paint, multilayer paint film formation method which is a N2 or less.

(2) Vehicle resin of topcoat paint, multilayer paint film formation method which is a thermosetting resin of at least 1 kind which is chosen from acrylic resin, polyester resin, alkyd resin, fluororesin and the polycarbonate resin and a resin which mixes amino resin and/or (block) polyisocyanate compound or other crosslinking agent.

(3) Possesses dark part region interference mica pigment which, Was covered with black iron oxide which possesses chemical composition of  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{FeO})_y$  (In Formula,  $x/y$  ratio = 1.5 to 5.0/1) interference mica black pigment which, After covering with titanium compound which includes lower

イカ顔料、前記の干渉マイカ顔料に対してチタン酸化物と珪素、アルミニウム、亜鉛等の酸化物を被覆した干渉マイカ顔料、二酸化チタン等の金属酸化物を被覆したのち該金属酸化物を還元する条件下で炭素含有化合物を熱分解してカーボンを沈着した干渉マイカ顔料、カーボンブラックを含有する金属水酸化物を被着し焼成処理した干渉マイカ顔料、または表面を二酸化チタン層で被覆したのち金属チタンをスパッタリングして表面を金属チタン部と二酸化チタン膜の一部を還元した低次酸化チタン部が点在する干渉マイカ顔料から選択される複層塗膜形成方法。

(4) マンセル表示系における色相Hがマンセル色相環100に対し干渉マイカ顔料の干渉色の色相を0とし、左廻り+50、右廻り-50で表示した際に $0 \pm 10$ の色相範囲にある着色顔料を使用する複層塗膜形成方法。

(5) 着色顔料が、透明性顔料である複層塗膜形成方法。

(6) 上塗塗料の組成が、ビヒクル樹脂（固形分）100重量部に対し暗部領域を有する干渉マイカ顔料1～25重量部、好ましくは2～20重量部、着色顔料0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部を含有する複層塗膜形成方法。

(7) 上塗塗膜面に、ウェットオンウェットでクリヤー塗膜を形成する複層塗膜形成方法。

【0044】

【発明の効果】以上のとおり、本発明に係る複層塗膜形成方法によれば、下地形成塗料と上塗塗料の明度バランスを制御することにより白ぼけ感や底濁り感がなく、優れた深み感および光輝性を発揮する高品位の複層塗膜を形成することが可能となる。したがって、高級塗色が要求される自動車車体の外面塗装をはじめ、各種の被塗基材に対し意匠性に優れた複層塗膜を形成する目的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】着色顔料のマンセル表示系における色相Hの範

titanium oxide or oxidation titanium nitride was covered with titanium dioxide interference mica pigment which, Vis-a-vis aforementioned interference mica pigment titanate silicon, aluminum, Covered zinc or other oxide interference mica pigment which, After covering titanium dioxide or other metal oxide, pyrolysis doing carbon-containing compound under condition which reduces said metal oxide carbon settles interference mica pigment which, metal hydroxide which contains carbon black is applied and after covering the interference mica pigment, or surface which sintering is done at titanium dioxide layer metallic titanium sputtering is done and surface multilayer paint film formation method which is selected from interference mica pigment where metallic titanium section and the lower titanium oxide section which reduces portion of titanium dioxide film scatter.

(4) Multilayer paint film formation method which uses coloring pigment which for hue range of  $0 \pm 10$  is the occasion which hue H in Munsell display system designates hue of the interference color of interference mica pigment as 0 vis-a-vis Munsell hue circle 100, the + 50 around left, it indicates with - 50 around the right.

(5) Coloring pigment, multilayer paint film formation method which is a transparency pigment.

(6) Composition of topcoat paint, interference mica pigment 1 to 25 parts by weight which possesses the dark part region vis-a-vis vehicle resin (solid component) 100 parts by weight, multilayer paint film formation method which contains preferably 2 to 20 parts by weight, the coloring pigment 0.1 to 10 parts by weight and preferably 0.2 to 5 parts by weight.

(7) In topcoat paint film surface, multilayer paint film formation method which forms clear coating with wet on wet.

[0044]

[Effects of the Invention] There is not a white becoming dim impression and a bottom turbidity impression if sort above, according to multilayer paint film formation method which relates to this invention, depending upon substrate formation paint and controlling lightness balance of topcoat paint, it becomes possible to form multilayer coating of the high quality which shows depth feel and shiny which are superior. Therefore, including outside surface coating of automobile body where high grade paint color is required, vis-a-vis various coated substrate quite it is useful in the object which forms multilayer coating which is superior in decorative.

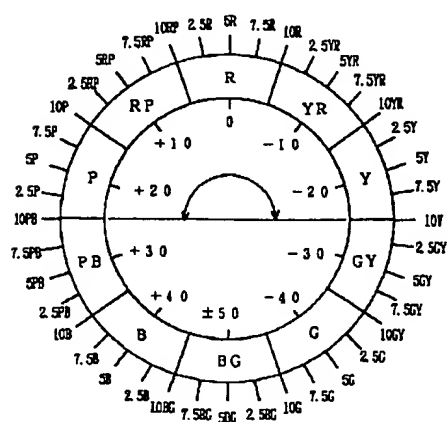
[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is an explanatory diagram which shows range of hue

図を示した説明図である。

【図 2】 実施例における色調測定の説明図である。

【図 1】

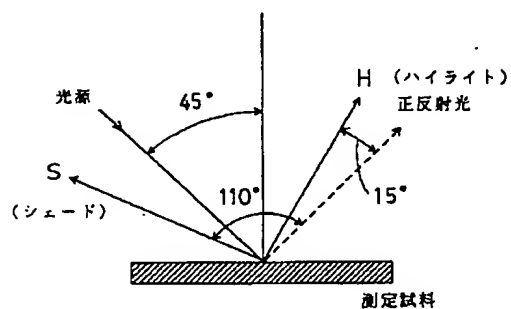


H in Munsell display system of the coloring pigment.

[Figure 2] It is a explanatory diagram of color measurement in Working Example.

[Figure 1]

【図 2】



[Figure 2]